

DOCKET NO.: 266138US0PCT

10/526017  
DT01 Rec'd PCT/PT 25 FEB 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Eva WAGNER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/09512

INTERNATIONAL FILING DATE: August 28, 2003

FOR: RADIATION CURABLE POLYURETHANES WITH CAPPED AMINO GROUPS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**

Germany

**APPLICATION NO**

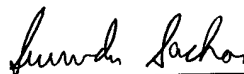
102 41 299.5

**DAY/MONTH/YEAR**

04 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/09512. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

10/526017 53843

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

PCT/EP03/0951



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 41 299.5

**Anmeldetag:** 04. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Strahlungshärtbare Polyurethane mit verkappten Aminogruppen

**IPC:** C 08 G, C 08 L, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 26. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Hiebinger

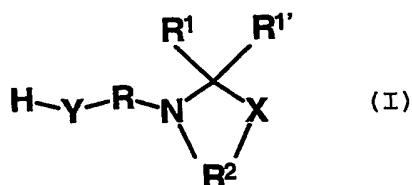
A 9161  
06/00  
EDV-L

**BEST AVAILABLE COPY**

Patentansprüche

1. Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten
- 5
- a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- 10 b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- 15 c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkappten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- 20 d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- 25 f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.
- 30 2. Polyurethane (A) nach Anspruch 1, bei denen die Aufbaukomponente c) ein Molekulargewicht unter 750 g/mol aufweist.
3. Polyurethane nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppen und/oder mindestens 0,01
- 35 mol/100g Verbindung verkappte Aminogruppen.
4. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß verkappte Aminogruppe ausgewählt ist aus
- 40 der Gruppe bestehend aus offenkettigen oder cyclischen Aminen, Ketiminen, Aldiminen, N,O-Acetalen, N,O-Ketalen, Carbonsäureamiden, Sulfonsäureamiden und Amidinen.

5. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) die Formel (I) aufweist,



worin

- 15 R, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,
- 20 R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclen, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert
- 25 sein können,
- 30 X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (-N(R<sup>4</sup>)-) oder >N-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,
- 35 Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (-N(H)-) oder Schwefel (-S-) und

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

40 bedeuten.

6. Polyurethane nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Allophanatanteil 5 bis 65 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül beträgt.

45

## 7. Polyurethandispersion, enthaltend

(A) ein Polyurethan gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Aufbaukomponente d) vorhanden ist und

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

## 8. Beschichtungsmasse, enthaltend

entweder mindestens eine Polyurethandispersion gemäß Anspruch 6

oder mindestens ein Polyurethan (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 sowie

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

9. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß das mit einem Material gemäß einem der vorstehenden Ansprüche beschichtete Substrat strahlungsgehärtet und bei Temperaturen bis zu 160 °C thermisch behandelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung zwischen 60 und 160 °C erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Strahlungshärtung unter Inertgas durchgeführt wird.

12. Verwendung eines Polyurethans gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 in strahlungshärtbaren Beschichtungsmassen..

13. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Beschichtung von Holz, Metallen oder Kunststoffen.

14. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 in Automobillacken und Automobildecklacken.

## Strahlungshärtbare Polyurethane mit verkappten Aminogruppen

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft strahlungshärtbare Verbindungen mit verkappten Aminogruppen und gegebenenfalls Isocyanatgruppen oder verkappten Isocyanatgruppen und deren Verwendung in Dual- und Multi-Cure Systemen.

10

Als Verkappungsmittel für NCO-Gruppen eignen sich z.B. Oxime, Phenole, Imidazole, Pyrazole, Pyrazolinone, Diketopiperazine, Caprolactam, Malonsäureester oder Verbindungen, wie sie genannt sind in den Veröffentlichungen von Z.W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3

15 (1975) 73 - 99 und Prog. Org. Coat 9 (1981), 3 - 28 sowie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIV/2, 61 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Dual Cure Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie durch zwei  
20 unabhängige Härtungsmechanismen aushärtbar sind, z.B. durch Strahlungs-, Feuchtigkeits-, oxidative oder thermische Härtung. Besonders gewünscht werden solche Systeme, die sich nach dem Auftrag des Beschichtungsmittels durch möglichst kurze Bestrahlung zu einem staubtrockenen, flexiblen Film vorhärten lassen. Dieser  
25 Film soll dann entweder thermisch nachhärtbar sein oder im Verlauf einiger Tage durch einfache Lagerung an der Luft weiter aushärten, bis ein harter Film entstanden ist, der die endgültigen gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist. Diese Art der zweistufigen Härtung ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil  
30 es den Verarbeitern der Beschichtungsmittelsysteme die Möglichkeit gibt, in einem ersten Arbeitsschritt einen Gegenstand mit einem Film zu beschichten und diesen Film in einem weiteren Arbeitsschritt weiterzuverarbeiten, insbesondere dem bereits beschichteten Gegenstand nach der Bestrahlung unter Anwendung von  
35 Druck ein bestimmtes Profil zu verleihen. Die Filme müssen also bei ihrer Verformung im zweiten Arbeitsschritt bereits vorgehärtet sein, so daß sie bei der Verformung nicht an den Werkzeugen kleben bleiben, andererseits dürfen sie jedoch noch nicht so hart sein, daß sie bei der Dehnung und Verformung reißen.

40

Mit dem Begriff "Dual Cure" beziehungsweise "Multi Cure" ist erfindungsgemäß ein Härtungsprozeß bezeichnet, der über zwei beziehungsweise mehr als zwei Mechanismen erfolgt, und zwar strahlungs-, feuchtigkeits-, chemisch, oxidativ oder thermisch här-

45 tend.

## 2

WO 00/39183 beschreibt Urethan- und Allophanatgruppen enthaltende, radikalisch polymerisierbare, aktivierte C=C-Doppelbindungen enthaltende Verbindungen.

5 Derlei Verbindungen verfügen lediglich über einen Härtungsmechanismus per Strahlung.

DE-A1 196 09 617 und WO 97/23536 beschreiben Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten, gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, wie beispielsweise Oxazolidinen, für Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen.

Derlei Verbindungen sind lediglich feuchtigkeitshärtbar, was lange Härtungszeiten erfordert und zu weichen Filmen führt.

15

WO 01/83579 beschreibt mehrkomponentige Beschichtungssysteme, die ein Addukt aus einem beispielsweise oxazolidinhaltigen Diisocyanat und einem hydroxygruppenhaltigen (Meth)acrylatcopolymerisat enthält.

20

Die beschriebenen Addukte sind jedoch wegen Abwesenheit von Doppelbindungen im auspolymerisierten (Meth)acrylatcopolymerisat nicht strahlungshärtbar und erfordern somit Härtungszeiten von im allgemeinen mindestens 30 min. Eine Strahlungshärtung ist lediglich dann möglich, wenn strahlungshärtbare Komponenten unabhängig vom Addukt beigemischt sind.

25

DE-A1 100 47 989 beschreibt Dual Cure Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, die ein Addukt aus einem beispielsweise isocyanatgruppenhaltigen Urethan aus Hexamethylen-diisocyanat und einem Oxazolidin und einem hydroxygruppenhaltigen und strahlungshärtbaren (Meth)acrylatcopolymerisat enthält. Das eingesetzte Copolymerisat weist vorteilhafterweise Molekulargewichte  $M_n$  von 1.000 bis 20.000 und  $M_w$  von 2.000 bis 100.000 Dalton auf.

35

Nachteilig an diesen Systemen ist, daß durch die hohen Molekulargewichte des eingesetzten Copolymerisats die entstehenden Addukte ebenfalls hohe Molekulargewichte und somit hohe Viskositäten aufweisen.

40

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, strahlungshärtbare Dual- oder Multi Cure Systeme zur Verfügung zu stellen, die eine niedrige Viskosität aufweisen und gute Oberflächeneigenschaften zeigen.

45

Die Aufgabe wurde gelöst durch Polyurethane (A), enthaltend als Aufbaukomponenten

- 5 a) mindestens ein organisches Di- oder Polyisocyanat,
- 10 b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Gruppe und/oder einer kationisch polymerisierbaren Gruppe,
- 15 c) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer verkappten Aminogruppe und einem Molekulargewicht unter 1000 g/mol,
- 20 d) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe
- 25 e) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen sowie
- f) gegebenenfalls von a) bis d) verschiedene Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  dieser Verbindungen (A), bestimmt durch Gelpermeationschromatographie mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel und Polystyrol als Standard, kann beispielsweise zwischen 200 und 50000, bevorzugt zwischen 250 und 30000, besonders bevorzugt zwischen 350 und 10000 und insbesondere zwischen 350 und 5000 betragen.

35 Der Gehalt an ungesättigten radikalisch oder kationisch polymerisierbaren Gruppen kann beispielsweise mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung, bevorzugt mindestens 0,05, besonders bevorzugt mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,2 mol/100 g betragen.

40 Der Gehalt an verkappten Aminogruppen kann beispielsweise mindestens 0,01 mol/100 g Verbindung, bevorzugt mindestens 0,05, besonders bevorzugt mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,2 mol/100 g betragen.



## 4

Die erfindungsgemäßen Polyurethane (A) enthalten als Aufbau-  
komponenten im wesentlichen die oben angeführten Komponenten a),  
b) und c) sowie gegebenenfalls die Komponenten d), e) und/oder  
f).

5

Weiterhin wurden wäßrig verarbeitbare Polyurethandispersionen ge-  
funden, die die Aufgabe ebenfalls lösen und im wesentlichen ent-  
halten

10 (A) ein Polyurethan, in dem d) als Aufbaukomponente vorhanden  
ist,

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere photochemisch und/oder  
thermisch aktivierbare(n) Initiator(en), sowie

15

(D) gegebenenfalls weitere lacktypische Additive.

Die Verbindungen (C) und (D) können auch den Polyurethanen zuge-  
setzt werden, wenn man Lackformulierungen zur Herstellung von

20 Dual Cure Lacken bereiten will.

Als Komponente a) kommen beispielsweise aliphatische, aromatische  
und cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate mit einer NCO  
Funktionalität von mindestens 1,8, bevorzugt 1,8 bis 5 und be-  
25 sonders bevorzugt 2 bis 4 in Frage, sowie deren Isocyanurate,  
Biurete, Urethane, Allophanate und Uretidione.

Bei den Diisocyanaten handelt es sich bevorzugt um Isocyanate mit  
4 bis 20 C-Atomen. Beispiele für übliche Diisocyanate sind

30 aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, Hexa-  
methyldiisocyanat(1,6-Diisocyanatohexan), Octamethyldiiso-  
cyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat,  
Tetradecamethyldiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates,  
Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat,

35 cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diiso-  
cyanatocyclohexan, 4,4'- oder 2,4'-Di(isocyanatocyclo-  
hexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5- trimethyl-5-(isocyanato-  
methyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- oder 1,4-Bis(iso-  
cyanatomethyl)cyclohexan oder 2,4-, oder 2,6-Diiso-

40 cyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie  
2,4- oder 2,6-Toluyldiisocyanat und deren Isomerengemische, m-  
oder p-Xylyldiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-  
methan und deren Isomerengemische, 1,3- oder 1,4-Phenylendiiso-  
cyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiiso-

45 cyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diiso-  
cyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diiso-

## 5

cyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat.

Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen.

## 5

- Als übliche Isocyanate mit im Mittel wenigstens 2 Isocyanatgruppen eignen sich beispielsweise Triisocyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol, Triphenylmethantriisocyanat oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

- Als Polyisocyanate kommen Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, Uretioniendiisocyanate, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, Urethan- oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, Oxadiazinriongruppen oder Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate von geradlinigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylendiisocyanaten, cycloaliphatischen Diisocyanaten mit insgesamt 6 bis 20 C-Atomen oder aromatischen Diisocyanaten mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen oder deren Gemische in Betracht.

- Die einsetzbaren Di- und Polyisocyanate haben bevorzugt einen Gehalt an Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 10 bis 60 Gew% bezogen auf das Di- und Polyisocyanat(gemisch), bevorzugt 15 bis 60 Gew% und besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew%.

- Bevorzugt sind aliphatische bzw. cycloaliphatische Di- und Polyisocyanate, z.B. die vorstehend genannten aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Diisocyanate, oder deren Mischungen.

- Besonders bevorzugt sind Hexamethylendiisocyanat, 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Isophorondiisocyanat und Di(isocyanatocyclohexyl)methan, ganz besonders bevorzugt sind Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, insbesondere bevorzugt ist Hexamethylendiisocyanat.

- 40 Weiterhin bevorzugt sind

- 1) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanato-Isocyanurate und insbesondere die auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den dabei vorlie-

- genden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanurating aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.
- 10 2) Uretdiondiisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen und insbesondere die von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleiteten. Bei Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um cyclische Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten. Die Uretdiondiisocyanate können in den erfindungsgemäßen Zubereitungen als alleinige Komponente oder im Gemisch mit anderen Polyisocyanaten, insbesondere den unter 1) genannten, eingesetzt werden.
- 15 3) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen, bevorzugt cycloaliphatisch oder aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 18 bis 22 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 4,5 auf.
- 20 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,
- 30 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,
- 35 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,
- 40 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,
- 45 4) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen, bevorzugt aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylendiisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Trimethylolpropan, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan, 2,2-Dimethyl-1,2-ethandiol,

- 1,2-Butandiol, 1,4-Butandiol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2-Ethylhexan-1,3-diol, 2,4-Diethyloctan-1,3-diol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 20 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5.
- 5) Oxadiazintriengruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazintriengruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
- 6) Iminooxadiazindiongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Iminooxadiazindiongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanaten mittels spezieller Katalysatoren herstellbar.
- 7) Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Polyisocyanate 1) bis 7) können im Gemisch, gegebenenfalls auch im Gemisch mit Diisocyanaten, eingesetzt werden.

Als Komponente b) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppe tragen.

Gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen können z.B. sein -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> und -NHR<sup>4</sup>, wobei R<sup>4</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten kann.

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl oder tert-Butyl.

Polymerisierbare Gruppen können solche sein, die ungesättigte Bindungen aufweisen, bevorzugt Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise isolierte ethylenisch ungesättigte Gruppen, konjugierte ungesättigte Gruppen, vinylaromatische Gruppen, vinyl- und vinylidenchlori-

dische Gruppen, N-Vinylamide, Vinylpyrrolidone, Vinyl lactame, Vinylester, (Meth)acrylester oder Acrylnitrile.

Kationisch polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Isobuty-  
5 leneinheiten oder Vinylether.

- Komponenten b) sind beispielsweise Monoester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure (in dieser Schrift kurz als "(Meth)acrylsäure" bezeichnet),
- 10 Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure oder Vinylether mit Di- oder Polyolen, die vorzugsweise 2 bis 20 C-Atome und wenigstens zwei Hydroxygruppen aufweisen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol,
- 15 1,1-Dimethyl-1,2-Ethandiol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Tripropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Methyl-1,5-pentandiol,
- 20 2-Ethyl-1,4-butandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-oktan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-, 1,2-, 1,3- und 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit, Ditrimethylolpropan,
- 25 Dipentaerythrit, Sorbit, Mannit, Diglycerol, Threit, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit), Maltit, Isomalt, Poly-THF mit einem Molgewicht zwischen 162 und 378, Poly-1,3-propandiol oder Polypropylenglykol mit einem Molgewicht zwischen 134 und 400 oder Polyethylenglykol mit einem Molgewicht
- 30 zwischen 238 und 458. Weiterhin können auch Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit Aminoalkoholen z. B. 2-Aminoethanol, 2-(Methylamino)ethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, 2-Mercaptoethanol oder Polyaminoalkane, wie Ethylendiamin oder Diethylentriamin, oder Vinyllessig-
- 35 säure verwendet werden.

Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet.

40

Beispiele für Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Aminoalkoholen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylamide wie N-Hydroxymethylacrylamid, N-Hydroxymethylmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, 5-Hydroxy-3-oxa-

45 pentyl(meth)acrylamid, N-Hydroxyalkylcrotonamide wie N-Hydroxy-

methylcrotonamid oder N-Hydroxyalkylmaleinimide wie N-Hydroxyethylmaleinimid.

- Bevorzugt verwendet werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2- oder
- 5 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 1,4-Butandiolmono(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Glycerinmono- und di(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono- und di(meth)acrylat, Pentaerythritmono-, -di- und -tri(meth)acrylat sowie 4-Hydroxybutylvinylether, 2-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Amino-
- 10 propyl(meth)acrylat, 3-Aminopropyl(meth)acrylat, 4-Aminobutyl(meth)acrylat, 6-Aminoethyl(meth)acrylat, 2-Thioethyl(meth)acrylat, 2-Aminoethyl(meth)acrylamid, 2-Aminopropyl(meth)acrylamid, 3-Aminopropyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylamid oder
- 15 3-Hydroxypropyl(meth)acrylamid. Besonders bevorzugt sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2- oder 3-Hydroxypropylacrylat, 1,4-Butandiolmonoacrylat und 3-(Acryloyloxy)-2-hydroxypropylmethacrylat.
- 20 Als Komponente c) kommen Verbindungen in Frage, die mindestens eine gegenüber Isocyanat reaktive Gruppe und mindestens eine verkappte Aminogruppe aufweisen, die ein Molekulargewicht unter 1000 g/mol, bevorzugt unter 750 g/mol, besonders bevorzugt unter 500 g/mol und insbesondere unter 250 g/mol aufweisen.
- 25 Verkappte Aminogruppen sind solche, aus denen un- oder monosubstituierte Aminogruppen freigesetzt werden können und umfassen beispielsweise offenkettige oder cyclische Aminale, N,O-Acetale, N,O-Ketale, Ketimine, Aldimine, Carbonsäureamide, Sulfonsäure-
- 30 amide oder Amidine, bevorzugt Ketimine, Aldimine, Aminale, N,O-Acetale, N,O-Ketale oder Amidine, besonders bevorzugt Aminale, Ketimine, Aldimine, N,O-Acetale oder N,O-Ketale, und ganz besonders bevorzugt N,O-Acetale.
- 35 Der Begriff "verkappt" bedeutet in dieser Schrift, daß die betreffende Struktur, beispielsweise eine Aminogruppe, unter den Reaktionsbedingungen der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane und der strahlungshärtbaren Masse im wesentlichen stabil ist und erst unter den Bedingungen der Härtung zersetzt und somit
- 40 die betreffende Struktur signifikant freigesetzt wird. "Im wesentlichen stabil" bedeutet dabei, daß unter den Reaktionsbedingungen weniger als 10 Mol% pro Stunde, bevorzugt weniger als 5 Mol %/h, besonders bevorzugt weniger als 2 Mol %/h und ganz besonders bevorzugt weniger als 1 Mol %/h zersetzt werden.

## 10

Bevorzugte verkappte Aminogruppen aufweisende Verbindungen sind Oxazolidine, Aldimine und Ketimine, wie sie beispielsweise aus EP-A1 659 791, S. 6, Z. 26 bis S. 7, Z. 13 und den Beispielen sowie aus US 5,922,804, Sp. 1, Z. 42 bis Sp. 3, Z. 45 bekannt sind, 5 besonders bevorzugt Oxazolidine.

Die Verbindungen c) können eine oder mehrere verkappte Aminogruppe enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1.

10

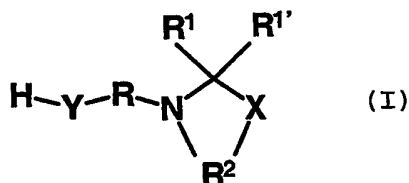
Die Verbindungen c) können eine oder mehrere gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, beispielsweise 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2 und besonders bevorzugt 1.

15 Verbindungen c) können beispielsweise solche mindestens ein Stickstoffatom im Ring enthaltenden Verbindungen sein, die in der DE-A1 196 09 617 auf S. 2, Z. 31 - 59 und besonders auf S. 3, Z. 33 - 55 aufgeführt sind, oder Oxazolidine, wie sie in DE-OS 22 45 636 auf S. 2, Z. 5 bis S. 3, 3. Absatz und in den Beispielen 1, 20 2, 5, 6 und 9 beschrieben sind. Auf beide Schriften wird im Rahmen der vorliegenden Offenbarung hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Die Herstellung von  $\beta$ -Hydroxyalkyl-Oxazolidinen ist in DE-OS 22 45 25 636 auf S. 3, 3. Absatz bis S. 4, 1. Absatz beschrieben.

Bevorzugte Komponenten c) sind Verbindungen der Formel (I),

30



35 worin

R, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls 40 durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyl-oxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub> - 45

## 11

5 C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>-Aryl, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,

X Sauerstoff (-O-), un- oder monosubstituierter Stickstoff (>NR<sup>4</sup>) oder >N-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,

10

Y Sauerstoff (-O-), unsubstituierter Stickstoff (>NH) oder Schwefel (-S-) und

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

15

bedeuten.

Beispiele für R und R<sup>2</sup> sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen, 1-Phenyl-1,2-Ethylen, 2'-Aminoethyl-1,2-Ethylen, 1-iso-Propyl-1,2-Ethylen, 1-tert-Butyl-1,2-Ethylen, 1-Benzyl-1,2-Ethylen, 1-Phenyl-2-methyl-1,2-Ethylen, 1-Phenyl-2-methoxymethyl-1,2-Ethylen, But-1-en-3,4-ylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 1,4-Butylen, 25 1,6-Hexylen, 2,2-Dimethyl-1,3-Propylen, 2,2-Dimethyl-1,4-butylen, 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1,2- oder 1,3-Cyclopentylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylen oder 3-Oxa-1,5-Pentylen.

30 Bevorzugt sind R und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 2-Methyl-1,2-propylen oder 1,3-Propylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen oder 1,2-Propylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

35 R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> können unabhängig voneinander beispielsweise sein Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 40 Vinyl, 1-Propenyl, Benzyl, Phenyl, Toly, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Furyl.

Bevorzugt sind R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, 45 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Furyl, besonders bevorzugt sind R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl,



und R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, ganz besonders bevorzugt sind R<sup>1</sup> Wasserstoff, Methyl und *iso*-Propyl und insbesondere *iso*-Propyl und R<sup>1</sup> Wasserstoff oder R<sup>1</sup> und R<sup>1</sup> beide Methyl.

5 X ist bevorzugt Sauerstoff (-O-) oder un- oder monosubstituierter Stickstoff (>NR<sup>4</sup>) und besonders bevorzugt Sauerstoff.

Y ist bevorzugt Sauerstoff (-O-) oder unsubstituierter Stickstoff (>NH) und besonders bevorzugt Sauerstoff.

10

- Besonders bevorzugte Komponenten c) sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-diethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-*iso*-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-*iso*-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-*iso*-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-

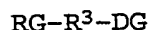
## 13

- propyl)-2-iso-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2-propyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxy-propyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin,
- 10 N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-oxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-propyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,2,4-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,5-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-5-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,2,5-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-4,4-methyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2,4,4-trimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-ethyl-4,4-dimethyloxazolidin,
- 20 N-(3'-Hydroxypropyl)-2-iso-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-propyl-4,4-dimethyloxazolidin, N-(3'-Hydroxypropyl)-2-phenyl-4,4-dimethyloxazolidin oder N-(3'-Hydroxypropyl)-2,2,4,4-tetramethyloxazolidin.
- 25 Ganz besonders bevorzugt sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-methyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-methyloxazolidin,
- 40 N-(2'-Hydroxypropyl)-2-ethyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2-iso-Propyloxazolidin, N-(2'-Hydroxypropyl)-2,2-dimethyloxazolidin, insbesondere bevorzugt sind N-(2'-Hydroxyethyl)-oxazolidin, N-(2'-Hydroxyethyl)-2-iso-Propyloxazolidin und N-(2'-Hydroxyethyl)-2,2-dimethyloxazolidin.

## 14

Als Komponente d) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe und mindestens einer dispergieraktiven Gruppe in Betracht.

- 5 Solche Verbindungen werden beispielsweise durch die allgemeine Formel



- 10 dargestellt, worin

RG mindestens eine gegen Isocyanat reaktive Gruppe bedeutet,

DG mindestens eine dispergieraktive Gruppe und

15

$R^3$  einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest.

- 20 Beispiele für gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen RG sind -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -NHR<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> die oben angeführte Bedeutung hat, jedoch von dem dort verwendeten Rest verschieden sein kann.

- Beispiele für DG sind -COOH, -SO<sub>3</sub>H oder -PO<sub>3</sub>H sowie deren anionischen Formen, denen ein beliebiges Gegenion assoziiert sein kann, 25 z.B. Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Ammonium, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium, Ethylammonium, Diethylammonium, Triethylammonium, Tributylammonium, Di-iso-Propyl-ethylammonium, Benzyl dimethylammonium, Monoethanolammonium, Diethanolammonium, Triethanolammonium, Hydroxyethyl-Dimethylammonium, 30 Hydroxyethyl-Diethylammonium, Monopropanolammonium, Dipropanolammonium, Tripropanolammonium, Piperidinium, Piperazinium, N,N'-Dimethylpiperazinium, Morphinium oder Pyridinium.

- $R^3$  kann z.B. Methylen, 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 35 1,2-Butylen, 1,4-Butylen, 1,3-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,12-Dodecylen, 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,4-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,2-Cyclopentylen, 1,3-Cyclopentylen, 1,2-Cyclohexylen, 1,3-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen sein.

40

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente d) z.B. um Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Thiomilchsäure, Mercaptobernsteinsäure, Glycin, Iminodiessigsäure, Sarkosin, Alanin,  $\beta$ -Alanin, Leucin, Isoleucin, Aminobuttersäure, Hydroxyessigsäure,

- 45 Hydroxypivalinsäure, Milchsäure, Hydroxybernsteinsäure, Hydroxydecansäure, Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxydodecansäure, Hydroxyhexadecan-

## 15

säure, 12-Hydroxystearinsäure, Aminonaphthalincarbonsäure, Hydroxethansulfonsäure, Hydroxypropansulfonsäure, Mercaptoethansulfonsäure, Mercaptopropansulfonsäure, Aminomethansulfonsäure, Taurin, Aminopropansulfonsäure sowie deren Alkali- Erdalkali- oder

5 Ammoniumsalze und besonders bevorzugt um die genannten Monohydroxycarbon- und -sulfonsäuren sowie Monoaminocarbon- und -sulfonsäuren.

Zur Herstellung der Dispersion werden die vorgenannten Säuren,

10 falls es sich nicht schon um Salze handelt, teilweise oder vollständig neutralisiert, bevorzugt mit Alkalisalzen oder Aminen, bevorzugt tertiären Aminen.

Als Komponente e) kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens

15 zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, beispielsweise -OH, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -NHR<sup>5</sup>, worin R<sup>5</sup> die gleiche Bedeutung aufweist, wie oben angeführt, aufweisen.

Bevorzugte als Komponenten e) verwendbare Verbindungen weisen 2 -

20 10 gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen auf, besonders bevorzugt 2 - 6, ganz besonders bevorzugt 2 - 4 und insbesondere 2 - 3 gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen, bevorzugt -OH oder -NH<sub>2</sub> und besonders bevorzugt -OH-Gruppen.

25 Dabei handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxygruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche,

30 welche zu mehr als 50 Gew.-% aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen beste-

35 hen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber können die Polymeren hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxygruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere enthalten, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

40

Weitere Polymere sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit

45 Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

5

Bei den Polymeren kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären der sekundären Aminogruppen handeln.

- Besonders bevorzugt sind als Komponenten e) Diole oder Polyole,
- 10 wie 2 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Kohlenwasserstoffdiole, z.B. Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,1-Dimethylethan-1,2-diol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Dekandiol, Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol, Norbornandiol, Pinan-
- 15 diol, Decalindiol, etc. deren Ester mit kurzkettigen Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Carbonate, hergestellt durch Reaktion der Diole mit Phosgen oder durch Umesterung mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten, oder aliphatische Diamine, wie Methylen-, und Isopropyliden-
- 20 bis-(cyclohexylamin), Piperazin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-bis-(methylamin), etc., Dithiole oder mehrfunktionelle Alkohole, sekundäre oder primäre Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin etc. oder Thioalkohole, wie Thioethylen-
- 25 glykol.

Weiterhin sind denkbar Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythrit, 1,2- und 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol,

- 30 2-Methyl-1,5-pentandiol, 2-Ethyl-1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylolcyclohexan, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan, Erythrit und Sorbit, 2-Aminoethanol, 3-Amino-1-propanol, 1-Amino-2-propanol oder 2-(2-Aminoethoxy)ethanol, Bisphenol A,
- 35 oder Butantriol.

- Weiterhin sind auch ungesättigte Polyether- oder Polyesterole oder Polyacrylatpolyole mit einer mittleren OH-Funktionalität von 2 bis 10 geeignet, sowie Polyamine, wie z.B. Polyethylenimin oder
- 40 freie Aminogruppen enthaltende Polymere von z.B. Poly-N-vinylformamid.

- Besonders geeignet sind hier die cycloaliphatischen Diole, wie z.B. Bis-(4-hydroxycyclohexan) isopropyliden, Tetramethylcyclobutandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Cyclooctandiol oder
- 45 Norbornandiol.

- Als Komponente f) kommen Verbindungen mit mindestens einer gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppe in Betracht. Dies können beispielsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Monoalkohole, Mercaptane oder Monoamine sein, z.B. Methanol, Ethanol, 5 *iso*-Propanol, *n*-Propanol, *n*-Butanol, *iso*-Butanol, *sek*-Butanol, *tert*-Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonoethylether, 1,2-Propandiolmonomethylether, *n*-Hexanol, *n*-Heptanol, 10 *n*-Octanol, *n*-Decanol, *n*-Dodecanol, 2-Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Cyclododecanol, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, *n*-Pentanol, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol, Allylalkohol, Methylamin, 15 Ethylamin, *iso*-Propylamin, *n*-Propylamin, *n*-Butylamin, *iso*-Butylamin, *sek*-Butylamin, *tert*-Butylamin, *n*-Pentylamin, *n*-Hexylamin, *n*-Heptylamin, *n*-Octylamin, *n*-Decylamin, *n*-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearylamin, Cetylamin, Laurylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-*n*-Propylamin, Di-*iso*-Propylamin, Di-*n*-Butylamin, 20 Dihexylamin, Dioctylamin, Ethylmethylamin, *Iso*-Propyl-Methylamin, *n*-Butylmethylamin, *tert*-Butylmethylamin, *Iso*-Propyl-Ethylamin, *n*-Butylethylamin, *tert*-Butylethylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, *N*-Methylpiperazin, Monoethanolamin, 25 Diethanolamin, Monopropanolamin, Dipropanolamin, Methanthiol, Ethanthiol, *iso*-Propanthiol, *n*-Propanthiol, *n*-Butanthiol, *iso*-Butanthiol, *sek*-Butanthiol oder *tert*-Butanthiol.

- Als Photoinitiatoren (C) können dem Fachmann bekannte Photoinitiatoren verwendet werden, z.B. solche in "Advances in Polymer Science", Volume 14, Springer Berlin 1974 oder in K. K. Dietliker, Chemistry and Technology of UV- and EB-Formulation for Coatings, Inks and Paints, Volume 3; Photoinitiators for Free Radical and Cationic Polymerization, P. K. T. Oldring (Eds), SITA 35 Technology Ltd, London, genannten.

- In Betracht kommen beispielsweise Phosphinoxide, Benzophenone,  $\alpha$ -Hydroxy-alkyl-aryl-ketone, Thioxanthone, Anthrachinone, Acetophenone, Benzoinether, Ketale, Imidazole oder Phe- 40 nylglyoxylsäuren und Gemische davon.

- Phosphinoxide sind beispielsweise Mono- oder Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Irgacure® 819 (Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid), wie sie z.B. in EP-A 7 508, EP-A 57 474, DE-A 196 45 18 720, EP-A 495 751 oder EP-A 615 980 beschrieben sind, beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

## 18

(Lucirin® TPO), Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinat oder Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid,

Benzophenone sind beispielsweise Benzophenon, 4-Aminobenzophenon,  
5 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon, 4-Phenylbenzophenon, 4-Chlor-  
benzophenon, Michlers Keton, o-Methoxybenzophenon, 2,4,6-Trime-  
thylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, 2,4-Dimethylbenzophenon,  
4-Isopropylbenzophenon, 2-Chlorbenzophenon, 2,2'-Dichlorbenzo-  
phenon, 4-Methoxybenzophenon, 4-Propoxybenzophenon oder 4-Butoxy-  
10 benzophenon,

$\alpha$ -Hydroxy-alkyl-aryl-ketone sind beispielsweise 1-Benzoylcyclohe-  
xan-1-ol (1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon), 2-Hydroxy-2,2-dime-  
thylacetophenon (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on),  
15 1-Hydroxyacetophenon, 1-[4-(2-Hydroxy-  
ethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on oder Polymeres,  
das 2-Hydroxy-2-methyl-1-(4-isopropen-2-yl-phenyl)-propan-1-on  
einpolymerisiert enthält (Esacure® KIP 150)

20 Xanthone und Thioxanthone sind beispielsweise 10-Thioxanthenon,  
Thioxanthen-9-on, Xanthen-9-on, 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Die-  
thylthioxanthon, 2,4-Di-iso-propylthioxanthon, 2,4-Dichlorthio-  
xanthon oder Chloroxanthenon,

25 Anthrachinone sind beispielsweise  $\beta$ -Methylanthrachinon, tert-Buty-  
lanthrachinon, Anthrachinoncarbonylsäureester, Benz[de]anthra-  
cen-7-on, Benz[a]anthracen-7,12-dion, 2-Methylanthrachinon,  
2-Ethylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, 1-Chlorantra-  
chinon oder 2-Amylanthrachinon,

30

Acetophenone sind beispielsweise Acetophenon, Acetonaphthochinon,  
Valerophenon, Hexanophenon,  $\alpha$ -Phenylbutyrophenon, p-Morpholino-  
propiophenon, Dibenzosuberone, 4-Morpholinobenzophenon, p-Diace-  
tylbenzol, 4'-Methoxyacetophenon,  $\alpha$ -Tetralon, 9-Acetylphenant-  
35 hren, 2-Acetylphenanthren, 3-Acetylphenanthren, 3-Acetyllindol,  
9-Fluorenol, 1-Indanon, 1,3,4-Triacetylbenzol, 1-Acetonaphthon,  
2-Acetonaphthon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon,  
2,2-Diethoxy-2-phenylacetophenon, 1,1-Dichloracetophenon,  
1-Hydroxyacetophenon, 2,2-Diethoxyacetophenon,  
40 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on,  
2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-2-on oder 2-Benzyl-2-dimethyl-  
amino-1-(4-morpholinophenyl)-butan-1-on,

## 19

Benzoine und Benzoinether sind beispielsweise 4-Morpholinodeoxybenzoin, Benzoin, Benzoin-iso-butylether, Benzoin-tetrahydropyranylether, Benzoin-methylether, Benzoin-ethylether, Benzoin-butylether, Benzoin-iso-propylether oder 7-H-Benzoin-methylether oder

5

Ketale sind beispielsweise Acetophenondimethylketal, 2,2-Diethoxyacetophenon, oder Benzilketale, wie Benzildimethylketal.

Phenylglyoxylsäuren sind beispielsweise in DE-A 198 26 712, DE-A 10 199 13 353 oder WO 98/33761 beschrieben.

Weiterhin verwendbare Photoinitiatoren sind beispielsweise Benzaldehyd, Methylethylketon, 1-Naphthaldehyd, Triphenylphosphin, Tri-o-Tolylphosphin oder 2,3-Butandion.

15

Typische Gemische umfassen beispielsweise 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-propan-2-on und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, Benzophenon und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 4-Methylbenzophenon oder 2,4,6-Trimethylbenzophenon und 25 4-Methylbenzophenon und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid.

Als weitere lacktypische Additive (D) können beispielsweise Antioxidantien, Stabilisatoren, Aktivatoren (Beschleuniger), Füllmittel, 30 Pigmente, Farbstoffe, antistatische Agentien, FlammSchutzmittel, Verdicker, thixotrope Agentien, oberflächenaktive Agentien, Viskositätsmodifikatoren, Plastifizierer oder Chelatbildner verwendet werden.

35 Als Beschleuniger für die thermische Nachhärtung kann z.B. Zinn-octoat, Zinkoctoat, Dibutylzinnlaurat oder Diaza[2.2.2]bicyclooctan verwendet werden.

Weiterhin können ein oder mehrere photochemisch und/oder thermisch 40 misch aktivierbare Initiatoren zugesetzt werden, z.B. Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Azobis-iso-butyronitril, Cyclohexylsulfonylacetilperoxid, Di-iso-propylpercarbonat, tert-Butylperoktoat oder Benzpinakol, sowie beispielsweise solche thermisch aktivierbare Initiatoren, 45 die eine Halbwertszeit bei 80°C von mehr als 100 Stunden aufweisen, wie Di-t-Butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicumylperoxid, t-Butylperbenzoat, silylierte Pinakole, die z. B. unter dem



## 20

Handelsnamen ADDID 600 der Firma Wacker kommerziell erhältlich sind oder Hydroxylgruppen-haltige Amin-N-Oxide, wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl, 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl etc.

5

Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren sind in "Polymer Handbook", 2. Aufl., Wiley & Sons, New York beschrieben.

- Als Verdicker kommen neben radikalisch (co)polymerisierten (Co)Polymerisaten, übliche organische und anorganische Verdicker wie Hydroxymethylcellulose oder Bentonit in Betracht.

Als Chelatbildner können z.B. Ethylendiaminessigsäure und deren Salze sowie  $\beta$ -Diketone verwendet werden.

15

Geeignete Füllstoffe umfassen Silikate, z. B. durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid erhältliche Silikate wie Aerosil® der Fa. Degussa, Kieselerde, Talkum, Aluminiumsilikate, Magnesiumsilikate, Calciumcarbonate etc.

20

Geeignete Stabilisatoren umfassen typische UV-Absorber wie Oxanilide, Triazine und Benzotriazol (letztere erhältlich als Tinuvin® -Marken der Ciba-Spezialitätenchemie) und Benzophenone. Diese können allein oder zusammen mit geeigneten Radikalfängern,

- beispielsweise sterisch gehinderten Aminen wie 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,6-Di-tert.-butylpiperidin oder deren Derivaten, z. B. Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)sebacinat, eingesetzt werden. Stabilisatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die in der Zubereitung enthaltenen festen Komponenten, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane (A) werden durch Reaktion der Komponenten a), b) und c) miteinander erhalten.

- 35 Dabei ist die molare Zusammensetzung a):b):c) pro 3 mol reaktive Isocyanatgruppen in a) in der Regel wie folgt:

- b) 0,1 - 2,9, bevorzugt 0,5 - 2,8, besonders bevorzugt 1,0 - 2,5 und insbesondere 1,5 - 2,5 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen sowie

40

- c) 2,9 - 0,1, bevorzugt 0,2 - 2,5, besonders bevorzugt 0,5 - 2,0 und insbesondere 0,5 - 1,5 mol gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen.

45

## 21

Das Polyurethan (A) kann nach Umsetzung der Komponenten a), b) und c) noch freie oder gegebenenfalls blockierte Isocyanatgruppen enthalten, bevorzugt sind jedoch mehr als 30 % der vor der Umsetzung in a) vorhandenen Isocyanatgruppen abreagiert, besonders  
5 bevorzugt mehr als 50 %, ganz besonders bevorzugt mehr als 60 % und insbesondere mehr als 65%.

Bei Verwendung der Polyurethane in wäßrigen Systemen sind bevorzugt im wesentlichen alle vorhandenen Isocyanatgruppen ab-  
10 reagiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform, besonders wenn die erfindungsgemäßen Polyurethane in wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden, können erfindungsgemäßen Polyurethane als weitere  
15 Aufbaukomponenten d), e) und/oder f) in folgenden Mengen enthalten (pro mol reaktive Isocyanatgruppe im Polyurethan (A))

d) 1 - 30 mol%, bevorzugt 2 - 20 mol%, besonders bevorzugt  
3 - 15 % und insbesondere 5 - 10 mol% an gegenüber Isocyanat  
20 reaktiven Gruppen,

e) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt  
10 - 30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen und/oder  
25

f) 0 - 50 mol%, bevorzugt 5 - 40 mol%, besonders bevorzugt  
10 - 30 mol% und insbesondere 15 - 25 mol% an gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen.

30 Die Bildung des Addukts aus isocyanatgruppenhaltiger Verbindung und der Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält erfolgt in der Regel durch Mischen der Komponenten in beliebiger Reihenfolge, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur.

35 Bevorzugt wird dabei die Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthält, zu der isocyanatgruppenhaltigen Verbindung zugegeben, bevorzugt in mehreren Schritten.

Besonders bevorzugt wird die isocyanatgruppenhaltige Verbindung  
40 vorgelegt und die Verbindungen, die gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, zugegeben. Insbesondere wird zunächst die isocyanatgruppenhaltige Verbindung a) vorgelegt, daraufhin b) und anschließend c) zugegeben oder zunächst die isocyanatgruppenhaltige Verbindung a) vorgelegt, daraufhin c) und anschließend b)  
45 zugegeben. Nachfolgend können gegebenenfalls gewünschte weitere Komponenten zugegeben werden.

## 22

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist es möglich Addukte (A1) aus a) und b), sowie gegebenenfalls d), e) und/oder f) und Addukte (A2) aus a) und c), sowie gegebenenfalls d), e) und/oder f) getrennt voneinander herzustellen und die so erhältlichen Komponenten (A1) und (A2) später, beispielsweise zur Herstellung einer Lackformulierung oder Dispersion, miteinander unter Bildung von Addukten (A) zur Reaktion zu bringen.

In der Regel wird die Reaktion bei Temperaturen zwischen 0 und 150 °C, bevorzugt zwischen 20 bis 130 °C und besonders bevorzugt zwischen 25 und 120°C und insbesondere zwischen 40 und 100 °C durchgeführt.

Die Umsetzung wird im allgemeinen in Substanz, Lösung oder Dispersion bevorzugt bei Normaldruck vorgenommen.

Bevorzugt wird dabei unter wasserfreien Bedingungen gearbeitet.

Wasserfrei bedeutet dabei, daß der Wassergehalt im Reaktionssystem nicht mehr als 5 Gew% beträgt, bevorzugt nicht mehr als 3 Gew% und besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew%.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart mindestens eines geeigneten Inertgases durchgeführt, z.B. Stickstoff, Argon, Helium, Kohlenstoffdioxid oder dergleichen.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines inerten Solvens durchgeführt werden, z.B. Aceton, Iso-butyl-methylketon, Ethylmethylketon, Toluol, Xylol, Butylacetat oder Ethoxyethylacetat. Bevorzugt wird die Reaktion jedoch in Abwesenheit eines Solvens durchgeführt.

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die mit NCO-Gruppen reaktiven Gruppen in der Reaktionsmischung praktisch quantitativ abreagiert sind. Überschüssiges monomeres Isocyanat wird anschließend im Vakuum destillativ entfernt, vorzugsweise bis zu einem Gehalt unter 1 Gew%.

Vorzugsweise beträgt der NCO-Gehalt gemäß DIN 53185 der monomeren freien erfindungsgemäßen Polyurethane (A) von 25 bis 0 Gew%.

Sonstige Reaktionsparameter sind dem Fachmann allgemein bekannt und können beispielsweise so gewählt werden, wie sie in der EP-A-585835, EP-A 496208, EP-A 69866, in den US-Patenten 5 124 427, 5 258 482, 5 290 902 sowie DE-A-4015155 für die Her-

stellung anderer Biurete, Allophanate und Isocyanurate beschrieben sind.

Üblicherweise wird die Umsetzung der Monomere in Gegenwart eines Katalysators, bevorzugt in Mengen von 10 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf die Menge der eingesetzten Isocyanate, durchgeführt.

Als Katalysatoren kommen die für die Adduktbildung von Isocyanatgruppen allgemein bekannte Katalysatoren in Betracht, also beispielsweise die in der EP-A-649 866 beschriebenen quarternären Ammoniumhydroxide, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammoniumhydroxid, oder die aus der EP-A-182 203 bekannten quarternären Ammoniumcarboxylate, z.B. N,N,N-Trime-thyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat, oder als Allophanatbildungskatalysatoren bekannte Zink-organische Verbindungen, z.B. Zink-Acetylacetonat oder Zink-2-Ethylcaproat.

Alternativ werden auch andere metallorganische Verbindungen, d.h. solche mit mindestens einer kovalenten Metall-Kohlenstoff-Bindung, als Katalysatoren eingesetzt, beispielsweise Zirkon- Wismutorganyle.

Die Polyaddition der oben genannten Monomere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanzubereitung kann besonders bevorzugt in Anwesenheit von Cäsiumsalzen erfolgen, wie in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10161156.0 vom 12.12.2001 beschrieben. Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei Verbindungen, in denen folgende Anionen eingesetzt werden:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $ClO^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $J^-$ ,  $JO_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $OCN^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_2^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $S_2O_5^{2-}$ ,  $S_2O_6^{2-}$ ,  $S_2O_7^{2-}$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2PO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $P_2O_7^{4-}$ ,  $(OC_nH_{2n+1})^-$ ,  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ ,  $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$  sowie  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ , wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht.

Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  sowie  $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$  mit n gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel  $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$  auf, wobei n für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat.

Die Cäsiumsalze werden in Mengen von 0,01 bis 10 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz eingesetzt. Bevorzugt werden sie in Mengen von 0,05 bis 2 mmol Cäsiumsalz pro kg lösungsmittelfreier Ansatz verwendet.

Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, bevorzugt jedoch in gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz  
 5 besonders geeignet sind Polyole, wie sie auch sonst als Bausteine für Polyurethane verwendet werden, wie z.B. Ethan-, Propan- und Butandiole. Die Verwendung der Cäsiumsalze erlaubt es, die Polyaddition unter den üblichen Bedingungen zu führen.

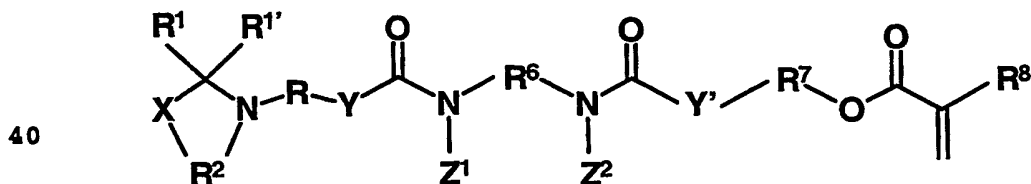
- 10 Der Reaktionsfortschritt der Polyurethanbildung wird zweckmäßigerweise per Gelpermeationschromatographie (GPC) oder durch Bestimmung des NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung verfolgt.

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die mit Isocyanat-  
 15 gruppen reaktiven Ausgangsverbindungen praktisch vollständig umgesetzt, das heißt per GPC nicht mehr detektierbar sind.

Die Beendigung der Umsetzung erfolgt üblicherweise durch Zusatz von Desaktivatoren. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise  
 20 anorganische oder organische Säuren, die entsprechenden Säurehalogenide und Alkylierungsmittel. Beispielhaft genannt seien Phosphorsäure, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat sowie Di-2-ethylhexylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können  
 25 in Mengen von 1 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Mole an Katalysator, eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Polyurethane (A) sind solche mit einem über Gelpermeationschromatographie bestimmbaren Allophanatanteil von  
 30 0,5 bis 100 mol %, ganz besonders bevorzugt 5 bis 65 mol % und insbesondere 10 bis 50 mol% bezogen auf das niedermolekularste Allophanatmolekül.

Ganz besonders bevorzugte Polyurethane (A) enthalten mindestens  
 35 eine der folgenden Verbindungen der Formel (II),



oder höhere Homologen davon,

45 worin

## 25

R, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>2</sup>, X und Y die oben angeführte Bedeutung aufweisen,

Y' die gleiche Bedeutung aufweisen kann, wie Y, jedoch davon verschieden sein kann,

5

10 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils unabhängig voneinander einen divalenten organischen, 2 bis 20 Kohlenstoffatome umfassenden, aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituierten organischen Rest,

15 R<sup>8</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Hydroxymethyl und

Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff oder -(CO)-NH-R<sup>6</sup>-NCO

20

bedeuten kann.

R<sup>6</sup> sind beispielsweise die von den oben genannten Diisocyanaten  
25 abgeleiteten divalenten Reste wie 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,10-Decylen, 1,12-Dodecylen, 1,14-Tetradecylen, Tetramethylxylylen, 2,4,4-Trimethylhex-1,6-ylen, 2,2,4,4-Tetramethylhex-1,6-ylen, 1,4-, 1,3- oder 1,2-Cyclohexylen, Di(cyclohexyl)methan-4,4'-ylen, Di(cyclohexyl)methan-2,4'-ylen,  
30 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1,5(1')-ylen, 1,4-Dimethylcyclohexan-1(1'),4(1'')-ylen, 1,3-Dimethylcyclohexan-1(1'),3(1'')-ylen, 1-Methylcyclohex-2,4- oder -2,6-ylen, 2,4- oder 2,6-Toluylen, m- oder p-Xylylen, Diphenylmethan-2,4'-ylen, Diphenylmethan-4,4'-ylen, 1,3- oder 1,4-Phenylen, 1-Chlor-2,4-phenylen,  
35 1,5-Naphthylen, 4,4'-Diphenylen, 3,3'-dimethyldiphen-4,4'-ylen oder 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-ylen.

Bevorzugt ist R<sup>6</sup> 1,6-Hexylen 3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1,5(1')-ylen und besonders bevorzugt 1,6-Hexylen.

40

R<sup>7</sup> ist beispielsweise 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 2-Ethyl-1,3-propylen, 2-Hydroxy-1,3-propylen, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-1,3-propylen, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propylen,  
45 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen oder 2-Ethyl-1,3-hexylen.

Bevorzugt ist R<sup>7</sup> 1,2-Ethylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt ist R<sup>7</sup> 1,2-Ethylen oder 1,4-Butylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

5 Y' ist bevorzugt Sauerstoff (-O-).

R<sup>8</sup> ist bevorzugt Wasserstoff.

n ist bevorzugt 2.

10

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich besonders als Bindemittel, z.B. in Beschichtungsmassen, Anstrichstoffen oder Lacken.

15 Die erfindungsgemäßen Polyurethane und Polyurethandispersionen können bevorzugt als Beschichtungsmassen verwendet werden. Dazu werden sie, falls erforderlich, mit den Komponenten (C) und gegebenenfalls (D) versetzt.

20 Bezogen auf das Gesamtgewicht kann die fertige Polyurethandispersion 0 - 10 Gew% (C) enthalten, bevorzugt 1 - 8 Gew%, besonders bevorzugt 2 - 7 Gew% und insbesondere 3 - 5 Gew%.

Bezogen auf das Gesamtgewicht kann die fertige Dispersion 0 - 50  
25 Gew% der Komponenten (D) enthalten, bevorzugt 5 - 40 Gew%, besonders bevorzugt 10 - 30 Gew% und insbesondere 15 - 25 Gew%.

Die Beschichtung der Substrate erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wobei man wenigstens eine

30 erfindungsgemäße Dispersion oder Lackformulierung auf das zu beschichtende Substrat in der gewünschten Stärke aufbringt und die flüchtigen Bestandteile der Dispersionen, gegebenenfalls unter Erhitzen, entfernt. Dieser Vorgang kann gewünschtenfalls ein- oder mehrfach wiederholt werden. Das Aufbringen auf das Substrat  
35 kann in bekannter Weise, z. B. durch Spritzen, Spachteln, Rakeln, Bürsten, Rollen, Walzen, Gießen, Laminieren, Hinterspritzen oder Coextrudieren erfolgen. Die Beschichtungsstärke liegt in der Regel in einem Bereich von etwa 3 bis 1000 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise 10 bis 200 g/m<sup>2</sup>.

40

Weiterhin wird ein Verfahren zum Beschichten von Substraten offenbart, bei dem man das erfindungsgemäße Polyurethan, die erfindungsgemäße Polyurethandispersionen oder Lackformulierungen, gegebenenfalls mit weiteren lacktypischen Additiven und thermisch  
45 härtbaren Harzen versetzt, auf das Substrat aufbringt und gegebenenfalls trocknet, mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder bevorzugt unter Inertgas

härtet, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zur Höhe der Trocknungstemperatur und anschließend bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt.

- 5 Das Verfahren zum Beschichten von Substraten kann auch so durchgeführt werden, daß nach dem Aufbringen der erfindungsgemäßen Polyurethane oder Polyurethandispersionen oder Lackformulierungen zunächst bei Temperaturen bis zu 160°C, bevorzugt zwischen 60 und 160 °C, thermisch behandelt und anschließend mit Elektronenstrahlen oder UV Belichtung unter Sauerstoff oder bevorzugt unter Inertgas gehärtet wird.

- Die Härtung der auf dem Substrat gebildeten Filme kann gewünschtenfalls ausschließlich thermisch erfolgen. Im allgemeinen härtet man die Beschichtungen jedoch sowohl durch Bestrahlung mit energiereicher Strahlung als auch thermisch.

- Die Härtung kann auch zusätzlich oder anstelle der thermischen Härtung durch NIR-Strahlung erfolgen, wobei als NIR-Strahlung hier elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 760 nm bis 2,5 µm, bevorzugt von 900 bis 1500 nm bezeichnet ist.

- Gegebenenfalls kann, wenn mehrere Schichten des Beschichtungsmittels übereinander aufgetragen werden, nach jedem Beschichtungsvorgang eine NIR-, thermische und/oder Strahlungshärtung erfolgen.

- Als Strahlungsquellen für die Strahlungshärtung geeignet sind z.B. Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruckstrahler mit Hochdruckstrahler sowie Leuchtstoffröhren, Impulsstrahler, Metallhalogenidstrahler, Elektronenblitzeinrichtungen, wodurch eine Strahlungshärtung ohne Photoinitiator möglich ist, oder Excimerstrahler. Die Strahlungshärtung erfolgt durch Einwirkung energiereicher Strahlung, also UV-Strahlung oder Tageslicht, vorzugsweise Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda=200$  bis 700 nm strahlt, besonders bevorzugt von  $\lambda=200$  bis 500 nm und ganz besonders bevorzugt  $\lambda=250$  bis 400 nm, oder durch Bestrahlung mit energiereichen Elektronen (Elektronenstrahlung; 150 bis 300 keV). Als Strahlungsquellen dienen beispielsweise Hochdruckquecksilberdampflampen, Laser, gepulste Lampen (Blitzlicht), Halogenlampen oder Excimerstrahler. Die üblicherweise zur Vernetzung ausreichende Strahlungsdosis bei UV-Härtung liegt im Bereich von 80 bis 3000 mJ/cm<sup>2</sup>.

- 45 Selbstverständlich sind auch mehrere Strahlungsquellen für die Härtung einsetzbar, z.B. zwei bis vier.



Diese können auch in jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen strahlen.

Die Bestrahlung kann gegebenenfalls auch unter Ausschluß von Sauerstoff, z. B. unter Inertgas-Atmosphäre, durchgeführt werden.

Als Inertgase eignen sich vorzugsweise Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, oder Verbrennungsgase. Desweiteren kann die Bestrahlung erfolgen, indem die Beschichtungsmasse mit transparenten Medien abgedeckt wird. Transparente Medien sind z. B. Kunststoff-

10 folien, Glas oder Flüssigkeiten, z. B. Wasser. Besonders bevorzugt ist eine Bestrahlung in der Weise, wie sie in der DE-A 199 57 900 beschrieben ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, wobei man

15

- i) ein Substrat mit einer Lackformulierung oder Dispersion, wie zuvor beschrieben, beschichtet,
- 20 ii) flüchtige Bestandteile der Lackformulierung oder Dispersion zur Filmbildung unter Bedingungen entfernt, bei denen der Initiator (C) im wesentlichen noch keine freien Radikale ausbildet,
- 25 iii) gegebenenfalls den in Schritt ii) gebildeten Film mit energiereicher Strahlung bestrahlt, wobei der Film vorgehärtet wird, und anschließend gegebenenfalls den mit dem vorgehärteten Film beschichteten Gegenstand mechanisch bearbeitet oder die Oberfläche des vorgehärteten Films mit einem anderen Sub-
- 30 strat in Kontakt bringt,
- iv) dem Film thermisch endhärtet

Dabei können die Schritte iv) und iii) auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt, d. h. der Film kann zuerst thermisch und dann mit energiereicher Strahlung gehärtet werden.

35

Die erfindungsgemäßen Dispersionen und Lackformulierungen eignen sich besonders zum Beschichten von Substraten wie Holz, Papier,

40 Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralischen Baustoffen, wie Zement-Formsteine und Faserzementplatten, oder Metallen oder beschichteten Metallen, bevorzugt von Kunststoffen oder Metallen, insbesondere in Form von Folien.

45 Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Lackformulierungen oder Dispersionen als oder in Außenbeschichtungen, also solche Anwendungen, die dem Tageslicht ausgesetzt sind, bevorzugt

29

von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Innenbeschichtungen, Straßenmarkierungen, Beschichtungen auf Fahrzeugen und Flugzeugen. Insbesondere werden die erfindungsgemäßen Lackformulierungen oder Dispersionen als oder in Automobilklar- und -decklacke(n) eingesetzt.

Bei der Aushärtung der erfindungsgemäßen Polyurethane können beispielsweise folgende Mechanismen durchlaufen werden:

- 10 Mechanismus 1, schnell: Härtung von Doppelbindungen mit Hilfe von energiereicher Strahlung

Mechanismus 2, langsam: Härtung der Isocyanat-Gruppen über Luftfeuchtigkeit

15

Mechanismus 3, schnell: verkappte Amine reagieren mit Luftfeuchtigkeit, Amin (und ggf. auch Alkohol) wird freigesetzt

Mechanismus 4, sehr schnell: Härtung von NCO-Gruppen mit Amin

20

Mechanismus 5, schnell: Härtung von NCO-Gruppen mit alkoholischen Hydroxygruppen

- 25 Mechanismus 6, schnell: Härtung der Doppelbindung mit Amin (Michael-Addition)

Lediglich die Mechanismen 1 und 2 sind bei konventionellen Dual-Cure-Systemen vorhanden. Bei den erfindungsgemäßen Produkten wird die langsame Reaktion von NCO mit Wasser durch die vorgeschaltete Reaktion des verkapptenamins mit Wasser und die anschließende Reaktion von NCO mit Amin deutlich beschleunigt. Das entstehende Amin eröffnet weiterhin die Möglichkeit der Reaktion mit der Doppelbindung.

- 35 Ein weiterer Vorteil ist, daß die Filme durch die gezielte Bildung von Harnstoffen härter werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Eigenschaften der Erfindung erläutern, ohne sie aber einzuschränken.

40

Beispiele

Als "Teile" seien in dieser Schrift, wenn nicht anders angegeben, "Gewichtsteile" verstanden.

45

## 30

Die Viskositäten wurden mit einem Rheolab MC 1 System, Z4 DIN, der Fa. Paar Physica bei 23 °C bestimmt.

## Beispiel 1

5

0,5 Mol Hexamethylendiisocyanat (HDI, d.h. 1 Mol NCO-Gruppen), gelöst in 500 ml getrocknetem Methylethylketon, wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 0,5 Mol Hydroxyethylacrylat sowie 0,5 Mol 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin (herge-  
10 stellt gemäß DE-OS 22 45 636) zugegeben. Die Mischung wurde auf 70°C erwärmt und 200 ppm (bezogen auf HDI) Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 70°C gerührt und das Lösemittel anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Der Schmelzpunkt des festen NCO-freien Produktes lag bei 70 - 80°C.

15

## Beispiel 2

Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an Hydroxy-  
20 alkyl(meth)acrylat zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Die Temperatur erhöhte sich langsam auf 120°C. Man ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle  
25 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2,5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

30 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

Tabelle 1

35	Pro- dukt Nr.	Iso- cyanat	Hydroxy- alkyl(meth) acrylat	Menge bez. Iso- cyanat (mol %)	NCO-Ge- halt der Mischung (Gew.%)	NCO-Ge- halt nach Destillat ion (Gew.%)	Visko- sität bei 23°C (mPas)
	1	HDI	HEA	5	40,8	20,1	520
40	2	HDI	HEA	10	39,0	18,5	310
	3	HDI	HEA	15	35,6	17,4	290
	4	HDI	HEA	20	33,3	16,3	260
	5*	HDI	HEA	20	32,0	15,1	1070
	6	HDI	HEA	35	18,5	13,0	5530
45	7	HDI	HEA	50	16,8	11,8	1640
	8	HDI	HEMA	30	23,2	14,2	1290

## Abkürzungen:

HDI = Hexamethylendiisocyanat

HEA = Hydroxyethylacrylat

HEMA = Hydroxyethylmethacrylat

5

\* längere Reaktionszeit als bei Produkt Nr. 4

## Beispiel 3

- 10 200g des Produktes 4 aus Beispiel 2 mit einem NCO-Gehalt von 16,3% wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt, auf 60°C erwärmt und innerhalb 30 min 123g 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin zugesetzt. Man ließ bei dieser Temperatur 1h reagieren. Das Endprodukt (Produkt Nr.9) wies nach dem Abkühlen eine Visko-
- 15 sität bei 23°C von 720 mPas auf.

## Beispiel 4

- In der ersten Reaktionsstufe erfolgt die Darstellung eines HDI/
- 20 HEA-Adduktes wie in Produkt 5 aus Tabelle 1. In der folgenden Stufe wird dieses mit 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin nach der folgenden Vorschrift umgesetzt:

- 556,3 g HDI/HEA-Addukt (Produkt 5 aus Tabelle 1) wurde mit 2
- 25 Tropfen Dibutylzinndilaurat (100 %ig) versetzt und auf 60°C erwärmt. Innerhalb von 30 min. wurde dann langsam 1-Hydroxyethyl-2-isopropyl-1,3-oxazolidin (30, 40 oder 50 mol% bezogen auf den analytisch bestimmten NCO-Wert gem. DIN 53185 zugegeben. Man ließ für ca. 1 h bei 60°C nachrühren.

30

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 2.

Tabelle 2

35	Produkt Nr.	HEA/HDI-Addukt ProduktNr. aus Bsp. 2	Oxazolidin (mol %) bzgl. NCO-Gehalt	NCO-Gehalt (Gew.%)	Viskosität bei 23°C (mPas)
	10	5	30	9,0	9110
40	11	5	40	7,4	16800
	12	5	50	5,9	23200
	12b	5	100	0	> 30000

## Beispiel 5

- 45 Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 3 aufgeführten Mengen an Hydroxyethylacrylat und 1-(2'-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin

## 32

zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C und gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat zu. Man ließ bei dieser Temperatur 30 min reagieren und stoppte die Reaktion durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend im Dünnschichtverdampfer bei 135°C und 2,5 mbar von nicht umgesetztem HDI befreit.

10 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 3.

Tabelle 3

Produkt Nr.	HEA, Menge bez. Isocyanat (mol %)	Oxazolidin, Menge bez. Isocyanat (mol %)	Viskosität bei 23°C (mPas)
13	10	10	730
14	15	15	1150

20 Beispiel 6

2000 g Hexamethyldiisocyanat (HDI) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und mit 20 mol % N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolin zum Allophanat umgesetzt. Dazu erwärmte man die Mischung auf 80°C, gab 0,4 g des Katalysators DABCO TMR 1 (Handelsname der Fa. Air Products, N-(2-Hydroxypropyl)-trimethylammonium-2-ethylhexanoat) zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 39 - 41 Gew.% durch Zugabe von 0,4 g Di-2-ethylhexylphosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomerem HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert. Der HDI-Restmonomergehalt des Endproduktes lag danach unter 0,5 Gew.%. Die Viskosität betrug 1700 mPas (Produkt 15).

35

In der anschließenden Lackformulierung wurde das erhaltene HDI/Oxazolidin-Allophanat (Produkt 15) mit Produkt Nr. 5 aus Tabelle 1 gemischt.

40 Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 4.

Tabelle 4

5	Produkt Nr.	Menge Produkt Nr. 5 (mol %)	Menge Produkt Nr. 15 (mol %)
	16	50	50
	17	33	67

Die erfindungsgemäßen Produkte wurden mit Luftfeuchtigkeit oder mit UV-Bestrahlung und anschließender Nachhärtung mit Luftfeuchtigkeit gehärtet. Höherviskose Lackmischungen wurden mit Butylacetat (BuAc) auf 500 mPas verdünnt. Die Lacke wurden mit Filmziehrahen auf Glas oder Blech aufgezogen.

## 15 Prüfmethoden:

- Pendeldämpfung (PD, in Anzahl Schwingungen): Lack auf Glas als Substrat (DIN 53157) bei einer Lackschichtdicke, trocken von ca. 30 µm im Fall der Lufthärtung und mit ca. 50 µm im Fall der UV-Härtung.
- Erichsentiefung (ET; DIN 53156, in mm Tiefung): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke 25 bis 30 µm
- Haftung mit Gitterschnitt (HmG; DIN 53151, in Noten): Lack auf Bonderblech 132 (Maße 190 × 105 × 1mm von Fa. Chemmetall). Lackschichtdicke, trocken 25 bis 30 µm

## 30 UV-Bestrahlung:

Die gegebenenfalls bei Raumtemperatur vom Lösemittel abgelüfteten Filme werden 5 mal bei 10m/min Bandgeschwindigkeit unter einem IST-Quecksilberhochdruckstrahler (120 W/cm) bestrahlt.

35

Tabelle 5: Härtung ohne UV

40	Produkt	Urethan- acrylat Laromer ® LR 8987 (BASF AG)	V2, (Ver- gleich)	1 aus Tabelle 1	2 aus Tabelle 1	3 aus Tabelle 1	4 aus Tabelle 1	8 aus Tabelle 1
	Visko- sität (mPas)	4000	12300	520	310	290	260	2920

45

34

	NCO-Wert (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7	15,8
5	Lack-rezept	50 T Produkt 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 8 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 1,5 T BuAc 0,5 T DBTL 10 %ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc	50 T Produkt 5,6 TBuAc 0,5 T DBTL 10%ig in BuAc
10	PD nach 24h	nicht härtbar	32	29	23	24	25	25
15	PD nach 2d			105	44	30	29	56
	PD nach 5d			142	54	32	30	61
	PD nach 7d		30	138	49	32	31	68
20	PD nach 14d			138	49	32	31	
	ET nach 24h			9	9	9	9	6,3
	ET nach 7d			8,5	9	9	9	6,4

## 25 Abkürzungen:

T: Teile

DBTL: Dibutylzinndilaurat

## 30 V2: Roskydal® UA VP LS 2337 der Fa. Bayer, Urethanacrylat aus Basis HDI-Isocyanurat

Ergebnis:

## 35 Die Allophanatoacrylate härten ohne Bestrahlung unter Luftfeuchtigkeitseinfluß zu klebfreien Filmen aus. Die Filme sind hochflexibel.

Tabelle 6: Härtung mit UV

40	Produkt	Urethanacrylat Laromer LR 8987	V2 (Vergleich)	1 aus Tabelle 1	2 aus Tabelle 1	3 aus Tabelle 1	4 aus Tabelle 1
45	Viskosität (mPas)	4000	12300	520	310	290	260

35

	NCO-Wert (mg KOH / g)	0	12,8	20,1	18,5	17,4	16,7
5	Lackre- zept	50 T Produkt 8 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 14,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 1,5 T BuAc 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 2T Irga- cure 184	50 T Produkt 2T Ir- gacure 184	50 T Produkt 2T Irga- cure 184
10	PD nach 24h	128	42	46	69	71	63
	PD nach 7d	129	139	146	144	144	143
	ET nach 24h	3,8	8,5	9	9	9	9
15	ET nach 7d	3,7	4,5	3,9	4	4	4,4
	HmG nach 24h	5	0	0	0	0	0
	HmG nach 7d	5	1	1	1,5	0,5	1

- 20 Irgacure® 184 wurde von der Firma Ciba Spezialitätenchemie bezogen.

Ergebnis:

- 25 Die niedrigviskosen Isocyanate auf Allophanatbasis zeigen ähnliche Härtingscharakteristiken wie das höherviskose Urethanacrylat V2. Härteverlauf, Flexibilität und Haftung auf Metall sind vergleichbar gut. Nach UV-Bestrahlung sind die Allophanatoacrylate klebfrei ausgehärtet. Unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit erfolgt ein starker Härteanstieg.
- 30

Das Urethanacrylat (Laromer) erhält seine Grundeigenschaften bereits unmittelbar nach der Bestrahlung. Die Haftung auf verschiedenen Untergründen ist jedoch erheblich schlechter.

35

40

45



Strahlungshärtbare Polyurethane mit verkappten Aminogruppen

Zusammenfassung

5

Polyurethane, enthaltend mindestens eine ungesättigte radikalisch oder kationisch polymerisierbare Gruppe und mindestens eine verkappte Aminogruppe.

10

15

20

25

30

35

40

45

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**